



TITLE:

NEXAFS分光を用いた長鎖アルカン化合物の気/液界面秩序層に関する研究(講演,基研研究会『膜の物理学』)

AUTHOR(S):

大内, 幸雄

CITATION:

大内, 幸雄. NEXAFS分光を用いた長鎖アルカン化合物の気/液界面秩序層に関する研究(講演,基研研究会『膜の物理学』). 物性研究 1997, 68(3): 266-268

ISSUE DATE:

1997-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96072>

RIGHT:

NEXAFS分光を用いた 長鎖アルカン化合物の気/液界面秩序層に関する研究

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

大内幸雄

1. 緒言

n-アルカンの表面構造はsurface freezing effectの発見以来、最近特に注目を浴びている(ref. 1-3)。ここでsurface freezing effectとは、*n*-アルカンが融液から結晶化する際、気液界面の薄層がバルク融点に比べ高温側で最初に結晶化する現象を指している。これまでにいくつかの研究がなされており、例えば、Wuら(ref. 2)はX線散乱実験や表面張力測定を用いることにより、バルク融点に比べ3℃上まで表面層が存在し、六方晶パッキングをとっていることを示した。またLeermakerら(ref. 4)は、このsurface freezing effectはSelf-Consistent-Field Lattice Gasモデルを用いることにより、1次の相転移であることを示した。他にもこの現象に関連した論文が報告されているが(ref. 5)、surface freezing effectの実験的証拠や詳細な検討はまだ不足しているのが現状である。また、特に長鎖アルカンについては、コンフォーメーションにゴーシュが含まれている可能性が高いと予想される。ここでは、長鎖アルカンの $n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$ (ペンタコンタン)について、NEXAFS分光によるsurface freezing effect systemの実験的観測を報告する。固相から液相に至る広い温度範囲での角度分解NEXAFS測定と、融点付近における特定ピークの強度温度依存測定を行った。さらにsurface freezingにおける表面分子の配向角度を決定した(ref.6)。

2. 実験

本実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のBL-11Aでシンクロトロン放射光を光源として、表面敏感な全電子収量法を用いて行った。測定装置のブロック図を図1に示す。ストレージリング(PF)より取り出された放射光はガラスホッパー型斜入射分光器で単色化され、光強度モニター(I_0 Monitor)を通り、試料に入射される。試料から放出された電子はチャンネルトロンに取り込まれ、V-Fコンバーターでパルスに変換し、カウンターで計数後パソコンに入力される(I)。入射光を変化させて I と I_0 を測定し、横軸に光エネルギー(eV)、縦軸に強度(I/I_0)を取ったグラフを書くことにより、吸収スペクトルを得ることができる。測定試料としては、ペンタコンタン($n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$)を真空蒸着(膜厚: 2500Å)したものを用いた。分子の配向性を調べるために入射角を5角度変えた偏光依存の測定を炭素K殻吸収端について行い、また入射光を $C_{1s} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ 遷移のエネルギー(287.8eV(ref.7))に固定して、融点前後におけるピーク強度の温度依存性を観測した。測定時の真空度は 10^{-8} torrであった。

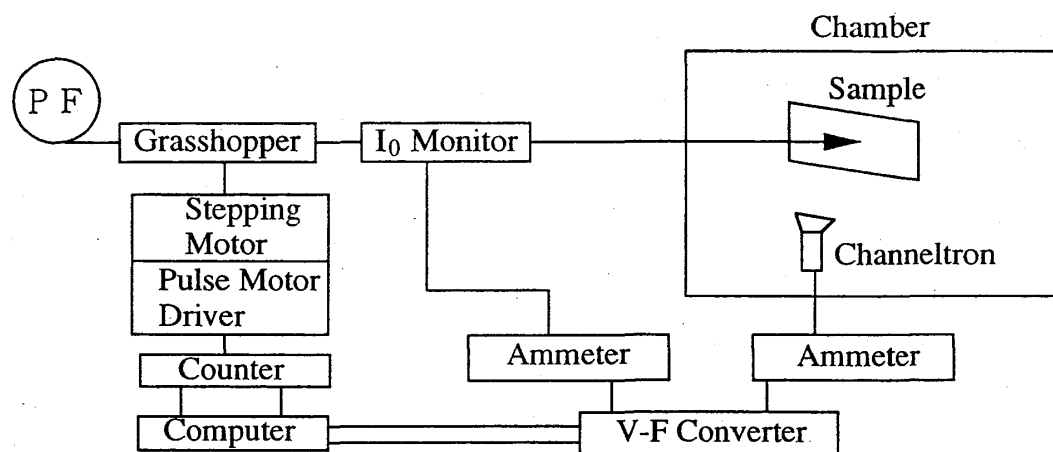


図1 測定装置のブロック図

3. 結果及び考察

図2は様々な温度における炭素K殻吸収端NEXAFSスペクトルである。ピークa及びbはそれぞれ $\sigma^*(\text{C-H})$ 準位、 $\sigma^*(\text{C-C})$ 準位への遷移に帰属されている(ref.7)。この2本のピークに着目すると、室温では基板に対し平行であった分子長軸が温度上昇に伴い垂直配向に向け再配列していることが分かる。これは不可逆過程であり、真空蒸着時に形成された不安定構造が安定構造に移ったものと考えられる。液体に転移すると、分子はランダム配向になるため、入射角に依存しないスペクトルを与える。

図3は融点前後における $\sigma^*(\text{C-H})$ ピーク(直入射)の強度変化である。1回目の昇温では、バルク融点($T_m=95.5^\circ\text{C}$)でピーク強度が若干変化し、バルク融点より約 1.3°C 程高い温度($T_c=96.8^\circ\text{C}$)で大きく減少している。また降温過程でも 96.4°C でピーク強度が突然増加し、

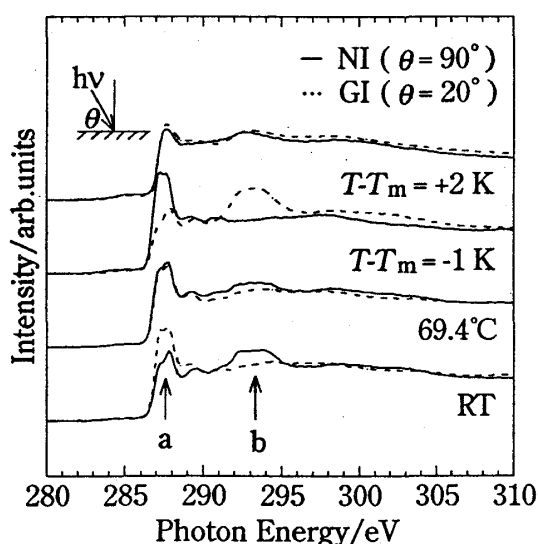


図2 様々な温度における $n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$ のC K-edge NEXAFS スペクトル

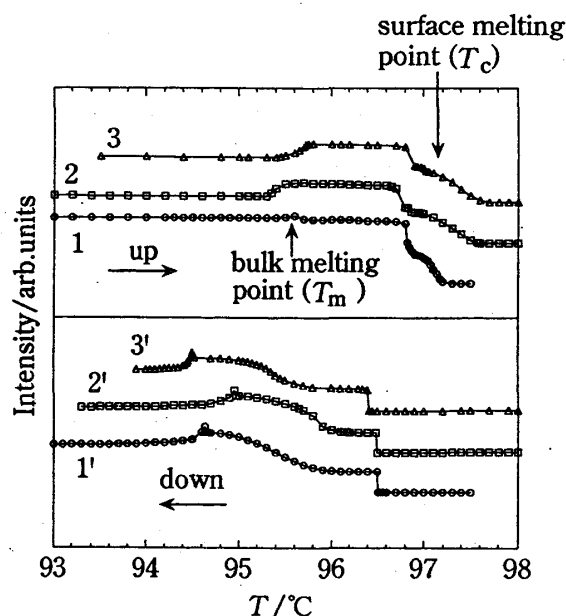


図3 $\sigma^*(\text{C-H})$ ピークの強度変化

94.5℃までさらに徐々に増加していることが分かる。2度目以降の昇温及び降温過程についても、同様の変化が生じていることが分かる。

バルク融点直上の温度(96.0℃)において NEXAFS測定を行った結果が図4である。このスペクトルは、95.5℃から96.8℃の温度範囲に表面秩序層が存在していることを示しており、その分子配向は基板に対してほぼ垂直であると考えてよい。以上の結果から、表面融点がバルク融点よりも高いことが分かり、surface freezing を裏付ける結果を得た。

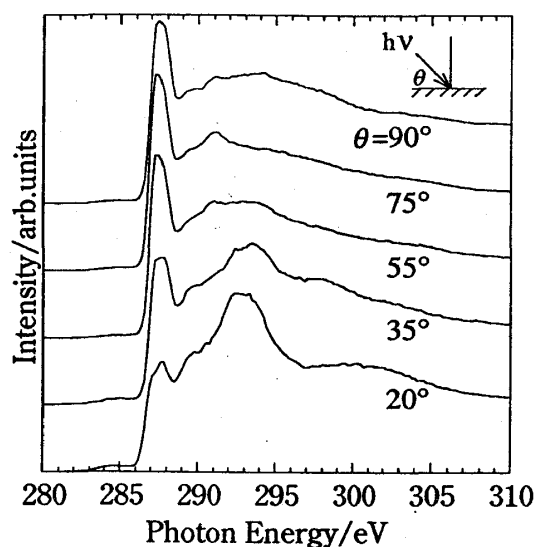


図4 バルク融点直上における $n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$ の C K-edge NEXAFSスペクトル

謝辞

ここで紹介した研究は、我々のグループ(山本靖、荒木暢の諸氏と梶川浩太郎博士、石井久夫博士、関一彦教授)及び東京大学工学部有機材料工学科の高西陽一博士との共同研究である。またこれらの研究は、文部省科学研究費補助金(課題番号07640771、06NP0303)の援助を受け、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の共同利用実験(課題番号93G318、93G324)としてなされた。

文献

- (1) X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko, and M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 953.
- (2) X. Z. Wu, B. M. Ocko, E. B. Sirota, S. K. Sinha, and M. Deutsch, *Physica A* **200** (1993) 751.
- (3) X. Z. Wu, B. M. Ocko, E. B. Sirota, S. K. Sinha, M. Deutsch, B. H. Cao, M. W. Kim, *Science* **261** (1993) 1018.
- (4) F. A. M. Leermakers and M. A. Cohen Stuart, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 82.
- (5) A. V. Tkachenko and Y. Rabin, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 2527.
- (6) Y. Yamamoto, R. Mitsumoto, E. Ito, T. Araki, Y. Ouchi, K. Seki and Y. Takanishi, *J. Electron Spectrosc.* **78** (1996) 367.
- (7) T. Ohta, K. Seki, T. Yokoyama, I. Morisada, and K. Edamatsu, *Physica Scripta*, **41** (1990) 150.